

d

 **Europäisches Patentamt**
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer:

0 103 119
A1

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: 83107293.9

⑤① Int. Cl.³: **C 04 B 11/10**

⑱ Anmeldetag: 25.07.83

③① Priorität: 16.08.82 DE 3230408

⑦① Anmelder: Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V., Leonrodstrasse 54, D-8000 München 19 (DE)

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 21.03.84
 Patentblatt 84/12

⑦② Erfinder: Sattler, Heinz, Dr., Warnowstrasse 6, D-3300 Braunschweig (DE)
 Erfinder: Koesatz, Gert, Prof. Dr., Im Gottleihen 156, D-3300 Braunschweig (DE)
 Erfinder: Lempfer, Karsten, Dr., Grünbergstrasse 18, D-3300 Braunschweig-Handelage (DE)

⑧④ Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

⑦④ Vertreter: Kraus, Walter, Dr. et al, Patentanwälte Dres. Kraus & Weisert Imgardstrasse 15, D-8000 München 71 (DE)

⑤④ Bindemittelgemisch aus sulfatischen, kalkspendenden und aluminatreichen, puzzolanischen Stoffen.

⑤⑦ Ein Bindemittelgemisch aus sulfatischen, kalkspendenden und puzzolanischen Stoffen führt zu Erhärtungsprodukten, die in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis relativ hohe Anfangsfestigkeiten, keine gipstypische Nacherweichung und durch eine hydraulische Nacherhärtung höhere Endfestigkeiten aufweisen. Zur Gewährleistung eines raumbeständigen Erhärtungsverlaufes darf das Verhältnis von kalkspendender zu puzzolanischer Komponente 0,75 nicht überschreiten.

EP 0 103 119 A1

Puzzolane mit höheren Tonerdegehalten gelten aufgrund der gefürchteten Ettringitbildung zur Herstellung von Gips-Zement-Puzzolan-Bindemitteln als ungeeignet und praktisch nicht nutzbar.

Ziel der Erfindung ist es, den bestehenden Mangel an silikatreichen Puzzolanen, bzw. den hohen Energieaufwand zu ihrer künstlichen Herstellung zu überwinden und die Herstellung von Bindemittelgemischen auf der Basis von alumatreicheren, weiter verbreiteten Puzzolanen zu ermöglichen. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß die Entstehung von Calciumaluminatsulfathydraten nicht wie in den bekannten Lösungen verhindert, sondern zur Förderung der Festigkeitsausbildung genutzt werden soll. Das geschieht erfindungsgemäß auf folgende Weise: Da für die Entstehung von Ettringit (Tricalciumaluminatrisulfathydrat) unter den gegebenen Bedingungen nicht nur das Vorhandensein von Kalk, sondern dessen Konzentrationsverhältnisse entscheidend sind, wird das Mischungsverhältnis so eingestellt, daß die Ettringitbildung auf die flüssige Phase beschränkt bleibt. Hierzu wird die Eigenschaft des Ettringits ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$), bei der Entstehung selbst viel Kalk zu binden, ausgenutzt. Unter praktischen Bedingungen erfolgt das durch die Wahl einer entsprechenden Bindemittelzusammensetzung, die gewährleistet, daß durch die Kalkabsorption des entstehenden Ettringits während der Lösungsphase die Kalkkonzentration auf Werte unterhalb eines noch näher zu bestimmenden Grenzwertes gesenkt wird, so daß eine destruktive Ettringitbildung nicht stattfinden kann. Aufgrund des abnehmenden Kalkangebotes entstehen im Verlauf weiterer Erhärtungsreaktionen - im Gegensatz zu den bekannten Lösungen - kalkarme Calciumaluminat- und Calciumsilikathydrate. Wenn eine exakte Vorausbestimmung der quantitativen Verhältnisse der reaktionsfähigen Substanzen nicht erfolgen kann, ist - um jedes Risiko in bezug auf die volumenbeständige Erhärtung auszuschließen - eine gewisse Überdosierung der puzzolanischen Komponente anzuraten. Obwohl auf diese Weise nicht die höchstmöglichen Festigkeitssteigerungen erreicht werden, gelangt man im Vergleich zu nichtmodifizierten Gipserzeugnissen immer noch zu beachtlichen Festigkeitssteigerungen. Folgende Ergebnisse, die an Normprüfkörpern eines erfindungsgemäßen Bindemittelgemisches nach Ausführungsbeispiel 1 ermittelt wurden, verdeutlichen das.

Biege- und Druckfestigkeitsentwicklung von Normprismen unter vergleichbaren Bedingungen bei verhinderter Austrocknung:

Lagerungs- bzw. Erhärtungszeit	Biegesteigkeit (N/mm ²)		Druckfestigkeit (N/mm ²)	
	Gips	Gips-Zem.-Puzz.	Gips	Gips-Zem.-Puzz.
2 h	2,04	2,06	3,91	4,25
1 d	2,02	1,91	2,84	4,15
3 d	1,83	1,92	3,50	3,94
7 d	1,80	2,07	2,95	3,92
14 d	1,74	1,98	2,90	5,07
28 d	1,80	2,45	3,11	6,23

Erfindungsgemäß werden also die zur Festigkeitssteigerung erforderlichen Bedingungen durch die Wahl eines geeigneten Verhältnisses der kalkspendenden zur kalkbindenden Komponente geschaffen, die in der Anfangsphase der Erhärtung für die zur Entstehung von Calciumaluminatsulfathydraten notwendige hohe Kalkkonzentration sorgen, im weiteren Erhärtungsverlauf aber die Kalkkonzentration soweit abbauen, daß die Entstehung destruktiver Calciumaluminatsulfathydrate vermieden wird.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Bindemittelgemische zu entwickeln, deren Verarbeitungseigenschaften, insbesondere die Frühfestigkeit, vorrangig von der Sulfatkomponente durch die Entstehung von Calciumsulfatdihydrat und Calciumaluminatsulfathydrat, deren Anwendungseigenschaften, insbesondere die Endfestigkeit und Wasserbeständigkeit, aber maßgeblich durch die Reaktionsprodukte der kalkspendenden, hydraulischen und der kalkbindenden, puzzolanischen Komponente bestimmt werden. Mit Hilfe dieser Bindemittelgemische wird die Herstellung von Bauteilen ermöglicht, die ihre Manipulierfestigkeit schnell erreichen und gegenüber den nichtmodifizierten Gipserzeugnissen eine verbesserte End- und Naßfestigkeit aufweisen.

Die Vorausbestimmung der geeigneten Bindemittelzusammensetzung kann durch Messung der zeitlichen Entwicklung der Kalkkonzentration in den entsprechenden Bindemittelsuspensionen oder durch Messung der Längenänderungen an erhärtenden Mörtelprismen erfolgen. Die Messung der Kalkkonzentration, die in der Bindemittelsuspension zu zwei verschiedenen und geeigneten Zeitpunkten $t_1 < t_2$ die noch näher zu bestimmenden maximal zulässigen Kalkkonzentrationswerte $K_1 > K_2$ nicht überschreiten darf, ist etwas aufwendiger, so daß sich in den meisten Fällen die Messung der Längenänderungen als praktischer erweisen wird. In bezug auf die Längenänderungen unter den Bedingungen veränderter Austrocknung kann ein erfindungsgemäßes Bindemittelgemisch als raumbeständig erhärtend bezeichnet werden, wenn nach einer Erhärtungszeit von 7 Tagen die maximal zulässige Längenänderung von 0,5 % nicht überschritten wird und danach ein konvergenter Verlauf der Längenänderungszeitkurve festzustellen ist.

Die Bindemittelgemische sind ohne zusätzlichen Energie- und Arbeitsaufwand durch gemeinsames Mahlen der dosierten Komponenten oder getrenntes Mahlen und Mischen herstellbar.

Erfindungsgemäß wurde diese Aufgabe gemäß dem kennzeichnenden Teil des Anspruchs 1 gelöst. Weitere vorteilhafte Ausführungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen 2 bis 8 beschrieben.

Die Erhärtung derartiger Bindemittelgemische beim Anmischen mit Wasser läuft in zwei zeitlich verschiedenen Phasen ab. Sie beruht in der Anfangsphase auf der Hydratation des Calciumsulfates zum Calciumsulfatdihydrat und Calciumaluminattrisulfathydrat und im Verlauf der hydraulischen Nacherhärtung auf den Reaktionen zwischen dem Kalk der hydraulischen Komponente und den Aluminaten bzw. Silikaten der puzzolanischen Komponente. Da sich die hydraulische Nacherhärtung über einen längeren Zeitraum erstreckt, wird ein Teil des noch vorhandenen freien Wassers als Hydratwasser gebunden, so daß bei Wasser-Bindemittel-Verhältnissen $w \approx 0,45$, wie z.B. bei einem Halbtrockenverfahren unter Nutzung von Wasserdepots (vgl. DE-AS 29 19 311), auf eine technische Trocknung des Endproduktes verzichtet werden kann. Bevorzugt werden bei dem erfindungsgemäßen Verfahren natürliche Puzzolane verwendet.

Der Erhärtungsverlauf in der ersten Phase und die elasto-mechanischen Eigenschaften der Erhärtungsprodukte können durch geeignete Zusätze zum Bindemittelgemisch verändert werden.

Die Erfindung soll nachstehend an 4 Ausführungsbeispielen näher erläutert werden:

Beispiel 1

Bindemittel, hergestellt durch gemeinsames Mahlen und/oder Mischen, bestehend aus:

- 70 Masseteilen Stuck- und/oder Baugips nach DIN 1168
- 15 Masseteilen Traßzement nach DIN 1164
- 15 Masseteilen Traßmehl nach DIN 51 043

Beispiel 2:

Bindemittel, bestehend aus:

- 70 Masseteilen Stuck- und/oder Baugips nach DIN 1168
- 12 Masseteilen Portlandzement oder -klinker nach DIN 1164
- 18 Masseteilen Traßmehl nach DIN 51 043

Beispiel 3:

Bindemittel, bestehend aus:

- 60 Masseteilen Stuck- und/oder Baugips nach DIN 1168
- 13 Masseteilen Portlandzement nach DIN 1164
- 27 Masseteilen Traßmehl nach DIN 51 043

Beispiel 4:

Bindemittel, bestehend aus:

- 60 Masseteilen Stuck- und/oder Baugips nach DIN 1168
- 25 Masseteilen Traßzement nach DIN 1164
- 15 Masseteilen Traßmehl nach DIN 51 043

Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung
der angewandten Forschung e.V.,
Leonrodstr. 54, 8000 München 19

Bindemittelgemisch aus sulfatischen, kalkspendenden und
aluminatreichen, puzzolanischen Stoffen

Die Erfindung betrifft ein Bindemittelgemisch aus sulfatischen, kalkspendenden und aluminatreichen, puzzolanischen Stoffen.

Es ist bekannt, daß sulfatische Bindemittel, z.B. Branntgips, nur mit sehr geringen Anteilen ($< 4\%$) hydraulischer Zusätze, z.B. Portlandzement, gemischt werden dürfen, da die Verträglichkeit darüber hinaus nicht gegeben ist. Werden höhere Zusatzmengen verwendet, so entstehen Bindemittelgemische, die nicht raumbeständig erhärten und daher für die Anwendung ungeeignet sind. Ursache hierfür sind die unter den Bedingungen höher Kalkkonzentration entstehenden wasserreichen Calciumaluminatsulfathydrate, die während und nach der Erhärtung zu erheblichen Treiberscheinungen führen können. Es ist weiterhin bekannt, daß Bindemittelgemische aus Calciumsulfat, Zement und kieselensäurereichen Puzzolanen natürlichen Ursprungs (DE-AS 1 241 330), wie z.B. Tripel und Diatomeenerde, sowie künstlichen Ursprungs (DD-PS 140 245), wie z.B. extraktionsaufbereitete Schichtsilikate, diese Nachteile nicht aufweisen. Beim Anmachen derartiger Bindemittel mit Wasser hydratisiert zunächst das Calciumsulfathalbhydrat zu Dihydrat, während in einer wesentlich späteren Phase die Reaktionen zwischen dem Kalk des Zementes, der Kieselsäure der silikatischen Zusätze und dem Wasser wasserfeste Calciumsilikathydrate entstehen lassen. Reaktionen zwischen dem Gips, dem Zement und den Puzzolanen, die zu den Calciumaluminattrisulfathydraten führen, sind wegen ihrer destruktiven Wirkungen unerwünscht und werden durch die Verwendung tonerdearmer Stoffe weitestgehend vermieden.

Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung
der angewandten Forschung e.V.,
Leonrodstr. 54, 8000 München 19

Patentansprüche

1. Bindemittelgemisch aus sulfatischen, kalkspendenden und aluminosilikatischen, puzzolanischen Stoffen,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,

daß es aus 50 bis 90 Masseprozent Calciumsulfat, 3 bis 25 Masseprozent kalkspendenden Stoffen und 5 bis 35 Masseprozent aluminosilikatischen, puzzolanischen Stoffen besteht.

2. Bindemittelgemisch nach Anspruch 1,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,

daß es als Sulfatkomponente Stuckgips enthält.

3. Bindemittelgemisch nach den Ansprüchen 1 und 2,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,

daß es als hydraulische Komponente Portlandzement enthält.

4. Bindemittelgemisch nach den Ansprüchen 1 bis 3.

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,

daß es als puzzolanische Komponente Traßmehl enthält.

5. Bindemittelgemisch nach den Ansprüchen 1 bis 4,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,

daß das Massenverhältnis von Traßmehl zu Portlandzement in den Grenzen 1 bis 2 liegt.

6. Bindemittelgemisch nach den Ansprüchen 1 bis 5,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,

daß die Verarbeitungs- und Anwendungseigenschaften durch
Zusätze modifiziert werden.

7. Anwendung des Bindemittelgemisches nach den Ansprüchen 1 bis 6,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,

daß die erste Phase der zeitlich in zwei Phasen ablaufenden
Erhärtung unter Druckanwendung erfolgt.

8. Anwendung des Bindemittelgemisches nach den Ansprüchen 1 bis 7,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,

daß ein Teil des noch freien Wassers durch die in der zweiten
Erhärtungsphase entstehenden Reaktionsprodukte chemisch
gebunden wird.

0103119



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 83 10 7293

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 7)
D, A	DE-C-1 241 330 (NAUTSCHNO- ISSLEDOWATELSKIJ INSTITUT SHELESOBETONNYCH ISDELIJ) * Anspruch 1 *	1, 3	C 04 B 11/10
D, A	DD-A- 140 245 (AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN DER DDR) * Anspruch 1; Beispiel *	1-3	
A	AT-B- 273 779 (DEUTSCHE BAUAKADEMIE IN BERLIN) * Anspruch 1; Seite 1, Zeilen 21-24 *	1-4	
A	DE-B-1 187 975 (F. WINTER) * Anspruch 1; Spalte 2, Zeilen 33-34 *	1, 3, 4	
A	DE-A-1 811 177 (W. LOCH) * Anspruch 1; Seite 4, Zeile 1 *	1, 2	
A	FR-A-1 338 701 (VEREINIGTE BAUSTOFFWERKE BODENWERDER GMBH) * Ansprüche 1-3; Spalte 2, Zeile 9 *	1, 3, 4	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 14-11-1983	Prüfer STROUD J.G.
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, überein- stimmendes Dokument</p>			